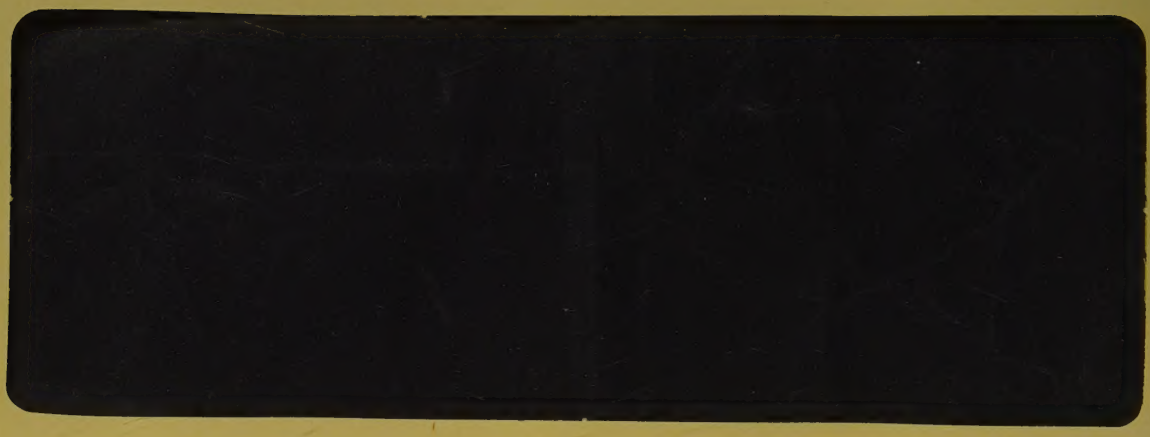
ORSAY
Série A, N°
N° D'ordre
182

Reprinted from

PERGAMON PRESS
OXFORD NEW YORK LONDON PARIS



J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press 1967. Vol. 28, pp. 1427–1440. Printed in Great Britain.

INTERACTIONS ENTRE MOMENTS MAGNETIQUES LOCALISES

BERNARD CAROLI*

Laboratoire de Physique des Solides associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 91–Orsay

(*Reçu le* 19 *septembre* 1966; *en forme revisé le* 9 *janvier* 1967)

Résumé—Les interactions entre impuretés magnétiques dissoutes dans une matrice normale sont étudiées dans le modèle de niveau lié virtuel de Friedel ou de moment localisé d'Anderson. Un nouveau couplage est présenté qui tient compte de l'effet de résonance.

Abstract—Interactions between magnetic impurities dissolved in a normal matrix are studied in the Friedel–Anderson model of localized moment. A new magnetic coupling between impurities is derived.

INTRODUCTION

Lse propriétés des impuretés magnétiques dissoutes dans une matrice métallique ont déjà été étudiées par Ruderman–Kittel,[1] Yosida :[2] les électrons des couches internes de l'impureté sont représentés par un spin S qui polarise la bande de conduction de la matrice par intéraction d'échange $JS\sigma\delta(r-R_i)$ (σ est le spin d'un électron de conduction diffusé par une impureté située en R_i). Ce modèle a permis de donner qualitativement l'explication d'un certain nombre de propriétés électriques et magnétiques des alliages métaux nobles–métaux de transition.

Ces propriétés sont mieux comprises quand on utilise pour décrire la couche d des impuretés de transition dissoutes dans un métal noble le modèle de niveau lié virtuel introduit par Friedel :[3,4] l'introduction d'un atome d'impureté dans un métal représenté par un milieu uniforme d'électrons de conduction crée autour de l'impureté des accumulations de charges. Pour satisfaire la loi classique de la nautralité électrique de conducteurs en équilibre, le potentiel de l'impureté est écranté par les électrons de conduction et peut ne plus accepter de niveau lié. Le niveau lié primitif tombe alors dans le continuum des états à énergies positives. L'état lié a alors disparu et on a un effet de résonance. On peut alors parler d'état lié virtuel si on attribue à cet état une largeur petite et une énergie positive. On sait alors que le seul déphasage qui varie rapidement avec l'énergie est celui qui a même symétrie que le niveau lié initial, tous les autres variant lentement et pouvant être négligés.

Anderson[5-6] a développé dans le même esprit un modèle qui se prête particulièrement bien au calcul et qui sera utilisé dans cet article.

Un certain nombre de propriétés des alliages dilués métaux nobles–métaux de transition sont liées aux interactions entre impuretés, par exemple la variation avec la concentration de la température de Curie paramagnétique et les phénomènes coopératifs : anti-ferromagnétisme et fort terme de chaleur spécifique indépendant de la concentration à basse température.

On propose ici un nouveau type de couplage entre impuretés magnétiques dissoutes dans une matrice normale basé sur le mécanisme de mélange s–d qui crée le niveau lié virtuel.

Dans la première partie on examine le mécanisme de nouveau mode d'interaction, et on déduit dans la seconde partie la forme de l'énergie d'interaction entre deux impuretés magnétiques. Le résultat obtenu est ensuite comparé dans les troisième et quatrième parties à d'autres mécanismes d'interaction.

* Ce travail constitue une partie de la thèse de Doctorat d'Etat présentée par B. Caroli et enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro AO 1046.

UNIV. LEIDEN BIBL.

1. MECANISME DE L'INTERACTION

On étudie ici le couplage résonance–résonance dans un modèle simple d'états "d" non dégénérés. La généralisation des résultats obtenus au cas dégénéré est faite dans l'Appendice A.

L'étude des interactions entre deux niveaux liés virtuels 1 et 2 est particulièrement simple à partir de l'Hamiltonien d'Anderson généralisé au cas de deux impuretés :

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\substack{i=1,2 \\ \sigma}} E_{di} n_{i\sigma} + \sum_{i=1,2} U n_{i+} n_{i-} + \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \sigma}} V_{\alpha\beta} c_{\alpha\sigma}{}^* c_{\beta\sigma} \qquad (1)$$

Le premier terme de H représente l'énergie cinétique des électrons de la bande de conduction, le second et le troisième l'énergie des électrons d dans l'état lié d_i initial. Le quatrième terme contient un terme de mélange s–d :

$$H_{\text{mel}} = \sum_{i,k,\sigma} V_{kd_i} c_{k\sigma}{}^* c_{d_i\sigma} + V_{d_ik} c_{d_i\sigma}{}^* c_{k\sigma} \qquad (2)$$

et un terme d'interaction directe d–d :

$$H_{dd} = \sum_{i,j,\sigma} V_{d_id_j} c_{d_i\sigma}{}^* c_{d_j\sigma} + V_{d_id_j} c_{d_i\sigma}{}^* c_{d_i\sigma} \qquad (3)$$

Bien qu'en principe un calcul rigoureux des interactions entre impuretés nécessite de tenir compte à la fois de H_{mel} et de H_{dd} on se bornera ici à ne considérer que les interactions via la bande de conduction représentées par H_{mel}. Dans le cas des alliages dilués une telle approximation est parfaitement raisonnable car le terme H_{dd} ne peut avoir d'importance que pour des impuretés en position de premiers voisins.

Le problème des interactions entre impuretés par l'intermédiaire de H_{dd} seul a été d'ailleurs traité par plusieurs auteurs.[7-9] On discute leurs résultats au paragraphe (3). D'autre part les interactions entre impuretés via la bande de conduction ont, dans le modèle d'Anderson, été déjà étudiées par KIM[10] et KIM et NAGAOKA[11] dans le cas particulier où le niveau lié virtuel des électrons d'un spin donné est presque plein, l'autre presque vide. Dans le calcul développé ici on ne fait aucune hypothèse quant au remplissage des niveaux liés virtuels.

On sait que dans le modèle d'ANDERSON[5] la densité d'états de spin σ dans le niveau lié virtuel isolé non dégénéré est donnée par

$$\rho_d{}^\sigma(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - E_\sigma)^2 + \Delta^2}$$

où $E_\sigma = E_d + U\langle n_{-\sigma}\rangle + \Gamma$: E_d est l'énergie du niveau lié isolé, U l'énergie de Coulomb entre électrons de spin opposés situés sur une même orbitale, n_σ le nombre d'électrons de spin σ dans le niveau lié virtuel. Enfin Γ et Δ sont respectivement le déplacement en énergie et la largeur du niveau lié virtuel, Γ et Δ sont liés au paramètre de mélange entre états de conduction et états localisés d par

$$\Gamma - i\Delta = \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{\epsilon + is - \epsilon_k}$$

On peut mettre facilement en évidence le mécanisme du couplage par double résonance en considérant la fonction d'onde totale d'un électron diffusé par la première impureté. Avec un seul déphasage on a pour r grand :

$$\psi_\sigma(r) \simeq \exp(ikr) + \frac{\exp(ikr)}{kr} \exp(i\phi_1{}^\sigma) \sin \phi_1{}^\sigma$$

ϕ^σ est le déphasage introduit dans la fonction d'onde d'un électron de conduction par la potentiel de l'impureté et est relié à la charge ionique à écranter par la règle de FRIEDEL.[12] Un électron de fonction d'onde $\psi_\sigma(r)$ est alors diffusé par le potentiel $V_2(r)$ de la seconde impureté. Pour traiter la diffusion par le second centre on s'est ainsi ramené à un problème à une impureté. En particulier, au voisinage de la seconde impureté, les états de conduction sont mélangés aux états d localisés par l'intermédiaire du potentiel V_2. On a alors :

$$\langle \psi_\sigma | V_2 | d \rangle = V_{kd_2} \left\{ \exp(ikR) + \frac{\exp(ikR)}{kR} \exp(i\phi_1{}^\sigma) \sin \phi_1{}^\sigma \right\}$$

En remplaçant $\langle k|V|d\rangle$ par $\langle \psi^\sigma|V|d\rangle$ dans la définition de Γ et Δ on obtient facilement à partir des résultats d'Anderson la variation de la position et de la largeur du niveau lié virtuel en présence

d'interaction (on suppose les électrons de conduction libres et $\epsilon = k_0^2/2$) :

$$\Gamma_2'(\epsilon) - i\Delta_2'(\epsilon)$$

$$= \Gamma_2 - i\Delta_2 - \Delta_2 \sin\phi_1^{\sigma} \frac{\exp(i(2k_0R+\phi_1^{\sigma}))}{(k_0R)^2}$$

Γ_2 et Δ_2 sont respectivement le déplacement et la largeur du niveau lié virtuel de la seconde impureté isolée.

En présence de la première impureté $\Gamma'(\epsilon)$ et $\Delta'(\epsilon)$ varient avec l'énergie. On a donc une variation du nombre d'électrons de spin σ dans le niveau lié virtuel associé à la seconde impureté et par conséquent couplage entre les deux impuretés. Quand les impuretés sont loin l'une de l'autre seuls les électrons au voisinage du niveau de Fermi contribuent au couplage.

On pourrait traiter complètement le problème des interactions entre impuretés dans ce formalisme de fonctions d'onde. Cependant les calculs seraient lourds et il est préférable de revenir au formalisme de fonctions de Green d'Anderson.

2. CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION

En négligeant H_{dd} les éléments de matrice de la fonction de Green $G = (\epsilon + is - H)^{-1}$ d'un électron dans l'alliage s'écrivent :[5]

$$\left.\begin{aligned}
&(\epsilon+is-\epsilon_k)G_{kk'}^{\sigma} - \sum_i V_{kd_i}G_{d_ik'}^{\sigma} = \delta_{kk'} && \text{(a)}\\
&(\epsilon+is-\epsilon_k)G_{kd_i}^{\sigma} - \sum_j V_{kd_j}G_{d_jd_i}^{\sigma} = 0 && \text{(b)}\\
&(\epsilon+is-E_{i\sigma})G_{d_ik'}^{\sigma} - \sum_k V_{d_ik}G_{kk'}^{\sigma} = 0 && \text{(c)}\\
&(\epsilon+is-E_{i\sigma})G_{d_id_j}^{\sigma} - \sum_k V_{d_ik}G_{kd}^{\sigma} = \delta_{ij} && \text{(d)}\\
&E_{i\sigma} = E_{d_i} + U\langle n_{i-\sigma}\rangle && \text{(e)}
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

On a supposé pour les établir que l'énergie de Coulomb intra atomique U était la même pour chaque impureté. En fait on peut facilement introduire une énergie différente U_i pour chaque atome i. Il faut enfin noter que le nombre $n_{i\sigma}$ d'électrons de spin σ dans le niveau lié virtuel i dépend des interactions. En fait les formules (4) sont valables quel que soit le nombre N d'impuretés. On ne s'intéressera ici qu'aux effets de paires.

Toutes les propriétés des impuretés en interaction sont décrites à l'aide des éléments diagonaux de la matrice G. Pour simplifier l'écriture on posera dans la suite $G_k^{\sigma} = G_{kk}^{\sigma}$ et $G_i^{\sigma} = G_{d_id_i}^{\sigma}$. Dans le cas de deux impuretés 1 et 2 il vient :

$$\left.\begin{aligned}
G_k^{\sigma} &= (\epsilon+is-\epsilon_k)^{-1} + (\epsilon+is-\epsilon_k)^{-2}[1-G_{01}^{\sigma}F(\epsilon,R)G_{02}^{\sigma}]^{-1}\\
&\quad\times\{G_{01}^{\sigma}|V_{kd_1}|^2 + G_{01}^{\sigma}(\gamma-i\delta)V_{kd_1}V_{d_2k}G_{02}^{\sigma} + G_{02}^{\sigma}(\gamma^*-i\delta^*)V_{kd_2}V_{d_1k}G_{01}^{\sigma}\\
&\quad + |V_{kd_2}|^2G_{02}^{\sigma}\} && \text{(a)}\\
G_1^{\sigma} &= \frac{G_{01}^{\sigma}(n)}{1-G_{01}^{\sigma}F(\epsilon,R)G_{02}^{\sigma}} && \text{(b)}\\
G_2^{\sigma} &= \frac{G_{02}^{\sigma}(n)}{1-G_{01}^{\sigma}F(\epsilon,R)G_{02}^{\sigma}} && \text{(c)}\\
\Gamma_i - i\Delta_i &= \sum_k \frac{|V_{kd_i}|^2}{\epsilon+is-\epsilon_k}; \qquad \gamma-i\delta = \sum_k \frac{V_{kd_2}V_{d_1k}}{\epsilon+is-\epsilon_k}; \qquad \gamma^*-i\delta^* = \sum_k \frac{V_{kd_1}V_{d_2k}}{\epsilon+is-\epsilon_k} && \text{(d)}\\
G_{oi}^{\sigma}(n) &= [\epsilon - E_{i\sigma} - (\Gamma_i - i\Delta_i)]^{-1} = -\Delta_i^{-1}\sin\varphi_i^{\sigma}(\epsilon)\exp(i\varphi_i^{\sigma}(\epsilon))\\
tg\varphi_i^{\sigma}(\epsilon) &= \frac{\Delta_i}{E_{i\sigma}+\Gamma_i-\epsilon} && \text{(e)}\\
F(\epsilon,R) &= (\gamma-i\delta)(\gamma^*-i\delta^*) && \text{(f)}
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Quand la distance R entre les impuretés est grande et en supposant que les électrons de conduction sont libres ($\epsilon = k_0/2$) la forme asymptotique de $F(\epsilon, R)$ est donnée par :

$$F(\epsilon, R) \underset{R-\infty}{\simeq} \Delta_1\Delta_2 \frac{\exp(2ik_0r)}{(k_0R)^2} \tag{6}$$

On peut d'autre part remarquer que $G_{0i}{}^{\sigma}(n)$ a la même forme que l'élément de matrice dd de la fonction de Green du problème à un centre $G_{0i}{}^{\sigma}(n_0)$. La seule différence vient de ce que n est le nombre d'électrons dans le niveau lié virtuel i en présence d'interaction tandis que n_0 est le même nombre mais pour le niveau lié virtuel i isolé. Plus précisément on a :

$$[G_{0i}{}^{\sigma}(n)]^{-1} - [G_{0_i}{}^{\sigma}(n_0)]^{-1} = U(n_{i0}{}^{-\sigma} - n_i{}^{-\sigma})$$

Les formules (5) sont les formules centrales du problème envisagé ici. En particulier on peut obtenir à partir de [5(b) et (c)] la densité d'états de spin σ dans le niveau lié virtuel i en présence d'interaction :

$$\rho_i{}^{\sigma}(\epsilon, n) = -\frac{1}{\pi} Im G_i{}^{\sigma}(n, \epsilon) \tag{7}$$

et la modification de la densité d'états de spin σ dans la bande de conduction due aux interactions :

$$\rho_c{}^{\sigma}(\epsilon, n) = -\frac{1}{\pi} Im \sum_k G_k{}^{\sigma}$$

A l'aide de [5(a)] et en utilisant la relation :

$$\frac{d}{d\epsilon} G_{0i}{}^{\sigma} = -[G_{0i}{}^{\sigma}]^2 \left[1 - \frac{d}{d\epsilon}(\Gamma_i - i\Delta_i)\right]$$

On trouve alors :

$$\rho_c{}^{\sigma}(\epsilon, n) = \rho_0{}^{\sigma}(\epsilon) - \rho_1{}^{\sigma}(\epsilon, n) - \rho_2{}^{\sigma}(\epsilon, n) - \frac{1}{\pi} Im \frac{d}{d\epsilon} \log \left[\frac{1 - G_{01}{}^{\sigma} F(\epsilon, R) G_{02}{}^{\sigma}}{G_{01}{}^{\sigma} G_{02}{}^{\sigma}}\right]$$

($\rho_0{}^{\sigma}(\epsilon)$ est la densité d'états de spin σ dans la matrice pure).

La densité totale d'états de spin σ s'obtient alors facilement :

$$\begin{aligned} \rho_T{}^{\sigma}(\epsilon, n) &= -\frac{1}{\pi} Im[Tr G^{\sigma}(\epsilon)] \\ &= \rho_1{}^{\sigma}(\epsilon, n) + \rho_2{}^{\sigma}(\epsilon, n) + \rho_c{}^{\sigma}(\epsilon, n) \\ &= \rho_0{}^{\sigma}(\epsilon) - \frac{1}{\pi} Im \frac{d}{d\epsilon} \\ &\quad \times \log \left[\frac{1 - G_{01}{}^{\sigma}(n) F(\epsilon, R) G_{02}{}^{\sigma}(n)}{G_{01}{}^{\sigma}(n) G_{02}{}^{\sigma}(n)}\right] \end{aligned} \tag{8}$$

Dans cette analyse on a tenu compte explicitement de la variation avec l'énergie du déplacement $\Gamma(\epsilon)$ de la position du niveau lié virtuel dû au mélange s–d et de sa largeur $\Delta(\epsilon)$. On supposera dans la suite que Γ et Δ sont indépendants de l'énergie. Cette hypothèse est justifiée si la densité d'états $\rho_0(\epsilon)$ dans la bande de conduction de la matrice varie peu avec l'énergie sur un intervalle Δ au voisinage du niveau de Fermi.

A partir de (8) on peut obtenir l'énergie totale du système :

$$E_T = Tr \int_{\text{spins}}^{E_F} \epsilon \rho_T(\epsilon, n)\, d\epsilon - U \sum_i n_{i+} n_{i-} \tag{9}$$

où le deuxième terme vient de ce que dans l'intégrale on compte deux fois l'énergie d'interaction de Coulomb d–d.

Dans la suite du calcul on se limite à l'étude des interactions de paires d'impuretés assez éloignées l'une de l'autre pour que le changement du nombre d'électrons de spin σ dans le niveau lié virtuel i soit petit. On pose $\delta n_i{}^{\sigma} = n_i{}^{\sigma} - n_{0i}{}^{\sigma}$, $n_{0i}{}^{\sigma}$ étant le nombre d'électrons de spin σ dans le niveau lié virtuel i isolé.

En développant (7) au premier ordre en interaction on obtient alors :

$$\begin{aligned} \rho_1{}^{\sigma}(\epsilon, n) \simeq &-\frac{1}{\pi} Im[G_{01}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0) + [G_{01}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0)]^2 \\ &\times \{U\delta n_1{}^{-\sigma} - F(\epsilon, R) G_{02}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0)\}] \end{aligned} \tag{10}$$

en une relation analogue pour $\rho_2{}^{\sigma}(\epsilon, n)$, Toutes les fonctions de Green dans l'expression entre

crochets se rapportent maintenant au problème à une seule impureté. En intégrant jusqu'au niveau de Fermi on trouve alors :

$$n_1^{\sigma} - n_{01}^{\sigma} = \delta_{n1}^{\sigma} \simeq -U\rho_{01}^{\sigma}(\epsilon, n_0)\delta n_1^{-\sigma} + \frac{1}{\pi} Im \int^{E_F} [G_{01}^{\sigma}(\epsilon, n_0)]^2 \times F(\epsilon, R) G_{02}^{\sigma}(\epsilon, n_0)\, d\epsilon \qquad (11)$$

et une relation analogue pour δ_{n2}^{σ}, $\rho_{0i}^{\sigma}(\epsilon, n_0)$ est la densité d'états de spin σ dans le niveau lié virtuel i isolé. En résolvant simultanément les équations (11) pour δn_i^{+} et δn_i^{-} on obtient des équations linéaires de self consistance qui conduisent à :

$$\left.\begin{aligned} \delta n_1^{\sigma} &= \frac{U\rho_{01}^{\sigma} A_{12}^{-\sigma}(R) - A_{12}^{\sigma}(R)}{1 - U^2 \rho_{01}^{\sigma}\rho_{01}^{-\sigma}} \\ A_{12}^{\sigma}(R) &= -\frac{1}{\pi} Im\left\{ \int^{E_F} [G_{01}^{\sigma}(\epsilon, n_0)]^2 F(\epsilon, R) G_{02}^{\sigma}(\epsilon, n_0)\, d\epsilon \right\} \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

On obtient alors facilement δ_{n2}^{σ} en changeant dans (12) les indices 1 en 2 et réciproquement.

En utilisant pour $F(\epsilon, R)$ la forme de grande distance donnée par (6) et en ne conservant que les termes qui décroissent à l'infini en R^{-3} on trouve, à l'aide de (5.e), pour la forme asymptotique de $A_{12}^{\sigma}(R)$:

$$A_{12}^{\sigma}(R) \simeq \tfrac{1}{2} E_F \rho_{01}^{\sigma}(E_F, n_0) \times \frac{\sin 2(k_F R + \phi_1^{\sigma} + \phi_2^{\sigma}) - \sin 2(k_0 R + \phi_1^{\sigma})}{(k_F R)^3}$$

et maintenant les ϕ_i^{σ} sont les déphasages définis pour une impureté isolée.

D'autre part on peut, à partir de (8) obtenir la variation de la densité totale de spin σ due aux interactions. Toujours au premier ordre il vient :

$$\delta\rho_T^{\sigma}(\epsilon, n) \simeq -\frac{1}{\pi} Im\left[\int^{E_F} d\epsilon \left\{ \sum_{i=1}^{2} U[G_{0i}^{\sigma}(n_0)]^2 \delta n_i^{-\sigma} - \frac{d}{d\epsilon}[G_{01}^{\sigma}(n_0) F(\epsilon, R) G_{02}^{\sigma}(n_0)] \right\} \right] \qquad (13)$$

L'énergie d'interaction s'obtient alors facilement :

$$E_T - \sum_{i=1,2} E_{0i} = Tr_{\text{spins}} \left\{ \int^{E_F} \epsilon \delta\rho_T^{\sigma}(\epsilon, n)\, d\epsilon - U \sum_i n_{0i}^{\sigma} \delta n_i^{-\sigma} \right\} \qquad (14)$$

où E_{0i} est l'énergie totale du problème à une impureté.

En fait dans le traitement développé ici on ne conserve pas le nombre total d'électrons. A partir de (13) on voit que celui-ci a varié de :

$$\delta N = Tr_{\text{spins}} \int^{E_F} \delta\rho_T^{\sigma}(\epsilon)\, d\epsilon$$

La non conservation du nombre total d'électrons provient essentiellement de la mauvaise description de l'écran dans la bande de conduction. Un traitement correct consisterait à conserver dans l'Hamiltonien (1) les interactions entre électrons ce qui modifierait les termes $V_{kk'}$ et V_{dd}. On pourrait ainsi déterminer le potentiel auquel sont soumis les électrons de telle sorte que le nombre total d'électrons soit conservé. L'effet de ces termes serait alors de déplacer les niveaux liés virtuels, produisant ainsi un transfert d'électrons localisés des niveaux liés virtuels d dans la bande de conduction. En termes de déphasages ceci reviendrait à modifier le déphasage $l = 2$ et à créer aussi des déphasages $l \neq 2$. Le nombre total d'électrons transférés resterait alors localisé au voisinage des impuretés. On raisonne ici d'une manière simplifiée : pour conserver le nombre total d'électrons, on retire δN électrons au niveau de Fermi ; ceci revient essentiellement à faire

varier le niveau de Fermi : pour une paire d'impuretés cette variation est infinitésimale. On obtient alors :

$$E_{\text{int}} = \underset{\text{spins}}{Tr} \left\{ \int^{E_F} (\epsilon - E_F)\delta\rho_T{}^{\sigma}(\epsilon)\, d\epsilon - U \sum_{i=1,2} n_{0i}{}^{\sigma}\delta n_i{}^{-\sigma} \right\} \tag{15}$$

En supposant toujours que les $\delta n_i{}^{\sigma}$ sont petits on obtient :

$$E_{\text{int}} \simeq -\frac{1}{\pi} Im \underset{\text{spins}}{Tr} \int^{E_F} (\epsilon - E_F) \frac{d}{d\epsilon} \times [G_{01}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0) F(\epsilon, R) G_{02}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0)]\, d\epsilon$$

En intégrant par partie il vient alors :

$$E_{\text{int}} \simeq -\frac{1}{\pi} Im \underset{\text{spins}}{Tr} \int^{E_F} \times [G_{01}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0) F(\epsilon, R) G_{02}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0)]\, d\epsilon \tag{16.a}$$

A l'aide de (6) la forme asymptotique de l'énergie d'interaction entre niveaux liés virtuels non dégénérés s'obtient à partir de (16.a) par intégration par partie :

$$E_{\text{int}}(R) \simeq \frac{E_F}{\pi} \sum_{\sigma} \sin \phi_1{}^{\sigma} \sin \phi_2{}^{\sigma} \times \frac{\cos(2k_F R + \phi_1{}^{\sigma} + \phi_2{}^{\sigma})}{(k_F R)^3} \tag{16.b}$$

Cette expression de l'énergie d'interaction a été obtenue à température nulle et dans l'approximation de Hartree–Fock en supposant que l'axe de quantification des spins des électrons de conduction était parallèle aux moments magnétiques des impuretés.

A température non nulle le résultat précédent reste valable tant que l'étalement en énergie de la distribution de Fermi reste faible devant la largeur Δ d'un niveau lié virtuel c'est-à-dire tant que $k_B T \ll \Delta$. Dans le cas des alliages métaux nobles—métaux de transition Δ est de l'ordre de l'électron-volt et la formule précédente est valable sur un grand domaine de température.

D'autre part, on a montré[13] que même dans l'approximation de Hartree–Fock on peut décrire une situation où l'axe de quantification n'est pas collinéaire au moment magnétique de l'impureté. A l'aide de ce résultat on peut, à partir de (16) obtenir une expression de l'énergie d'interaction entre deux impuretés dont les moments font entre eux un angle θ. Soit z un axe collinéaire au moment magnétique de l'impureté 1 que l'on prend pour simplifier comme axe de quantification des électrons de conduction et z' un axe collinéaire au moment magnétique de l'impureté 2 : $G_{01}{}^{\sigma}(n_0)$ est une matrice diagonale dans la représentation z, $G_{02}{}^{\sigma}(n_0)$ l'est dans la représentation z'. Dans la représentation z, $G_{02}\ (n_0)$ n'est plus diagonale, mais est donnée par $\mathscr{R}^{-1} G_{02}{}^{\sigma}(n_0) \mathscr{R}$ où $\mathscr{R}$ est la matrice rotation pour des spins $\frac{1}{2}$ qui permet de passer de z' à z.

En supposant toujours $\delta n_i{}^{\sigma}$ petit on obtient alors pour l'énergie d'interaction :

$$E_{\text{int}} \simeq -\frac{1}{\pi} Im \left\{ \underset{\text{spins}}{Tr} \int^{E_F} G_{01}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0) F(\epsilon, R) \times [\mathscr{R}^{-1} G_{02}{}^{\sigma}(\epsilon, n_0) \mathscr{R}]\, d\epsilon \right\}$$

La solution obtenue n'est pas une solution de Hartree–Fock pour le problème à deux impuretés. On ne retrouve cette solution que lorsque les moments magnétiques sont parallèles ou anti-parallèles. Cependant dans le cas d'alliages à concentration finie ou d'alliages ordonnés, l'état de plus basse énergie correspond à des moments magnétiques qui ne sont pas forcément parallèles ou anti-parallèles. Il est donc important de connaître l'énergie d'interaction de deux moments faisant entre eux un angle quelconque.

Pour une surface de Fermi sphérique et des impuretés éloignées l'une de l'autre, la forme asymptotique de l'énergie d'interaction se met sous la forme :

$$E_{\text{int}} \simeq \frac{E_F}{2\pi} \sum_{\sigma,\sigma' = \pm} \sin \phi_1{}^{\sigma} \sin \phi_2{}^{\sigma'} \times \frac{\cos(2k_F R + \phi_1{}^{\sigma} + \phi_2{}^{\sigma'})}{(k_F R)^3} (1 + \sigma\sigma' \cos\theta)$$

Le terme indépendant de θ dans E_{int} correspond à la variation d'énergie non magnétique obtenue en amenant à la distance R deux impuretés primitivement à l'infini l'une de l'autre. Le second terme est le terme d'énergie magnétique, le seul intéressant ici.

La forme de l'énergie d'interaction obtenue ici, ne dépendant que des déphasages, se généralise aisément au cas d'impuretés quelconques. Cette généralisation est faite dans l'appendice B.

Jusqu'à présent on envisagé uniquement le cas de niveaux liés virtuels non dégénérés. On peut montrer (appendices A et B) que l'introduction de la dégénérescence l des fonctions d'ondes se traduit dans l'expression de la forme asymptotique de l'énergie d'interaction par un facteur multiplicatif $(2l+1)^2$. Dans le cas des états liés virtuels $d(l=2)$ la forme asymptotique de la partie magnétique de l'énergie d'interaction s'écrit :

$$E_1 \simeq \frac{25}{2\pi} E_F \sum_{\sigma\sigma'} \sigma\sigma' \sin\phi_1{}^{\sigma} \sin\phi_2{}^{\sigma'} \times \frac{\cos(2k_F R+\phi_1{}^{\sigma}+\phi_2{}^{\sigma'})}{(k_F R)^3} \frac{\boldsymbol{M}_1\boldsymbol{M}_2}{M_1 M_2} \qquad (17)$$

où M_i est le moment magnétique de l'impureté i.

La formule (17) peut s'écrire sous la forme :

$$E_1 \simeq \alpha \frac{\cos(2k_F R+\Phi)}{(k_F R)^3} \frac{\boldsymbol{M}_1\boldsymbol{M}_2}{M_1 M_2} \qquad (18)$$

où α et Φ sont des constantes dépendant de E_F et des déphasages $\phi_i{}^{\sigma}$.

Remarque

La formule (18) n'est valable que pour R suffisamment grand. La limite de validité peut être évaluée de la façon suivante : en posant $\delta k = 2\Delta/k_F$, la forme asymptotique est valable pour $k_F R > 1$ et $R\delta k > 1$. La seconde condition peut s'écrire $k_F R > E_F/\Delta$. On voit donc que la validité de la forme oscillante (18) est d'autant plus limitée que le niveau lié virtuel est plus étroit, c'est-à-dire que les déphasages varient plus rapidement en fonction de l'énergie. Dans le cas d'alliages du type CuMn, on peut évaluer Δ à environ 1 eV, $E_F = 7$ eV et la condition devient $k_F R > 7$.

Si $1 < k_F R \ll E_F/\Delta$ la fonction $F(\epsilon, R)$ définie en (5.f) est à peu près indépendante de l'énergie sur la largeur 2Δ du niveau lié virtuel et on peut intégrer dans le calcul de l'énergie d'interaction (16.a) en prenant $F(\epsilon,R)$ constant. On obtient alors pour l'énergie d'interaction :

$$E_1{}' \simeq -\frac{\Delta}{2\pi}\cos\theta \sum_{\sigma} \sin\phi^{\sigma} \frac{\sin(2k_F R+\phi^{\sigma})}{(k_F R)^2} + \frac{\Delta^2}{2\pi}\cos\theta \sum_{\sigma} \frac{1}{E_{\sigma}-E_{-\sigma}} \left[\frac{\sin 2k_F R}{(k_F R)^2} \log \sqrt{\frac{(E_F-E_{\sigma})^2+\Delta^2}{(E_F-E_{-\sigma})+\Delta^2}} + \left\{\text{Arc } tg \frac{\Delta}{E_F-E_{\sigma}} - \text{Arc } tg \frac{\Delta}{E_F-E_{-\sigma}}\right\} \frac{\cos 2k_F R}{(k_F R)^2}\right] \qquad (19)$$

Dans toute la suite de cette étude on ne considèrera que des alliages où l'impureté est le Manganèse. De plus dans tous ces alliages, le moment magnétique du Manganèse est de l'ordre de $4\,\mu_B$. Dans ces conditions si on suppose que Mn contribue pour 1 électron à la bande de conduction, il reste 6 électrons magnétiques : $n_+ + n_- = 6$. Si $m(\sim 4\,\mu_B)$ est la valeur du moment magnétique (en unités de magnétons de Bohr) alors $n_+ - n_- = m$. On peut alors supposer, au moins en première approximation que les niveaux liés virtuels sont complètement découplés, le niveau correspondant aux spins + étant plein, celui correspondant aux spins − étant partiellement rempli de façon que $n_+ - n_- = m$. A l'aide de la règle de somme de FRIEDEL[12] on peut déterminer les déphasages ϕ^{σ} connaissant n^{σ} :

$$\phi^{\sigma} = \pi/5n^{\sigma}$$

Avec cette hypothèse de découplage total on obtient facilement,

$$\phi^{+} = \pi \qquad \phi^{-} = \pi/5(5-m).$$

Dans cette approximation il est intéressant de comparer numériquement ce que donnent la

forme asymptotique (18) et la forme plus exacte (19) dans le cas où $k_F R$ est assez petit. Pour un alliage CuMn (où $m = 4$) et pour des atomes de Manganèse premiers voisins $k_F R = 3{,}47$, on trouve pour la forme asymptotique :

$$E_1 \simeq -7 \cdot 10^{-2} \cos\theta \text{ eV}$$

et pour E_1' :

$$E_1' \simeq -3{,}8 \cdot 10^{-2} \cos\theta \text{ eV}.$$

Ce résultat montre que la forme asymptotique (18) donne un ordre de grandeur acceptable même pour des distances correspondant aux premiers voisins. Cependant d'un point de vue numérique, la forme asymptotique surestime l'énergie d'interaction pour $k_F R$ petit.

3. COMPARAISON AVEC LES AUTRES MECANISMES D'INTERACTION ENTRE NIVEAUX LIES VIRTUELS

Dans le paragraphe précédent, on ne décrit que le couplage entre impuretés à travers la bande de conduction. Ce couplage est prédominant dans le cas des alliages dilués où les impuretés sont suffisamment loin les unes des autres pour qu'on puisse négliger les éléments de matrice du potentiel entre deux fonctions d'onde atomiques centrées sur des sites différents.

Si les impuretés sont proches voisines on peut envisager une autre forme de couplage due au terme d'interaction directe d–d (3). Ce mode de couplage a été étudié par d'autres auteurs :[7-9] l'énergie d'interaction magnétique entre deux impuretés identiques dont les moments font entre eux un angle θ peut s'écrire d'après[7] et[8] pour $\Delta > V_{dd}$:

$$E_{dd} = -|V_{dd}|^2 \left[\frac{\rho_+(E_F)+\rho_-(E_F)}{2} - \frac{1}{U}\right] \cos\theta \qquad (20)$$

V_{dd} est l'élément de matrice du potentiel d'impureté pris entre deux fonctions d'onde atomiques d centrées sur des atomes différents. $\rho_\sigma(E_F)$ la densité d'états de spin σ dans le niveau lié virtuel.

Il est intéressant de comparer l'ordre de grandeur du couplage E_{dd} avec celui du couplage par l'intermédiaire de la bande de conduction E_1. V_{dd} est de l'ordre de grandeur de $\delta E/z$, où δE est la largeur de la bande d dans le métal de transition pur, de l'ordre de 3 à 4 eV (Manganèse par exemple), et z le nombre de premiers voisins dans ce métal. Dans le cas du Manganèse ceci donne $V_{dd} \simeq 0{,}4$ eV. Avec le découplage proposé et en prenant pour U une valeur effective de l'ordre de 2,5 eV on peut évaleur E_{dd} :

$$E_{dd} \approx 5 \cdot 10^{-2} \cos\theta \text{ eV}$$

La valeur du couplage par l'intermédiaire des électrons de conduction étant de l'ordre de 4 à $7 \cdot 10^{-2}$ eV, on voit que, pour des impuretés premières voisines, les deux mécanismes donnent des effets du même ordre de grandeur. Ceci montre que la valeur de l'interaction effective d'échange entre premiers voisins est très imprécise. Par contre le terme E_{dd} considéré ici devient complètement négligeable par rapport au terme E_1 précédent pour des voisins plus éloignés.

Enfin à partir de (16.b) on voit que la force l'énergie d'intéraction est de l'ordre de E_F dans le cas de niveaux liés virtuels non dégénérés. On pourrait être tenté de rendre compte de cet ordre de grandeur en utilisant les résultats de la transformation canonique de SCHRIEFFER et WOLFF[14] qui permet de réécrire l'hamiltonien d'Anderson sous la forme d'un hamiltonien de Ruderman–Kittel–Yosida avec une intégrale d'échange effective s–d

$$J_{\text{eff}} \simeq N|V_{kd}|^2 \left[\frac{1}{E_F - E_d} - \frac{1}{E_F - E_d - U}\right]$$

(N est le nombre de cellules par unité de volume et on a supposé que l'un des niveaux liés virtuels était complètement plein, l'autre complètement vide).

Cette formule est valable quant $E_F - E_d$ (ou $E_F - E_d - U$) $\gg V_{kd}$. Si on suppose qualitativement que, lorsque $E_F - E_d$ (ou $E_F - E_d - U$) $< V_{kd}$, il est raisonnable de remplacer les dénominateurs d'énergie $E_F - E_d$ (ou $E_F - E_d - U$) par des quantités de l'ordre de $\Delta = \pi\rho_0(E_F)|V_{kd}|^2$ alors :

$$J_{\text{eff}} \sim \frac{N}{\pi\rho_0(E_F)} \sim E_F$$

Cependant il faut insister sur le fait qu'il s'agit la d'une application des résultats de Schrieffer et Wolff à un cas qui sort complèment du cadre de leur approximation. En effet, leur calcul concerne

uniquement le cas où $V_{kd}/(E_F-E_d) \ll 1$. Dans cette limite on peut traiter V_{kd} comme une perturbation en négligeant l'élargissement du niveau atomique du au mélange *s–d*. Dans le cas que nous considerons ($V_{kd} \lesssim E_F-E_d$) on ne peut plus supposer que le seul effet du mélange *s–d* est d'induire des transitions entre les états de conduction au niveau de Fermi et un état atomique. Il faut traiter à la fois cet effet et l'élargissement du niveau atomique.

4. COMPARAISON AVEC LE MODELE DE RUDERMAN–KITTEL–YOSIDA

On sait que les interactions entre impuretés magnétiques diluées peuvent être décrites dans le modèle ionique par le couplage échange–échange.[1-2] L'énergie d'interaction est alors donnée par :

$$E_2 \simeq \frac{9\pi}{8} Z^2 \frac{J^2}{E_F} \frac{\cos 2k_F R}{(k_F R)^3} S_1 S_2$$

où J est l'intégrale d'échange *s–d*, Z le nombre d'électrons de conduction par atome de la matrice.

Un couplage intermédiaire (BLANDIN et FRIEDEL[15]) a également été envisagé : la première impureté polarise par mélange *s–d* la bande de conduction ; la seconde impureté intéragit par échange avec cette polarisation. L'énergie d'interaction que l'on en déduit est toujours inférieure au mécanisme prédominant (double résonance ou Ruderman–Kittel–Yosida).

a. *Cas des alliages métaux-nobles–métaux de transition*

On considère le cas typique d'un alliage **Cu**Mn. En adoptant pour les niveaux liés virtuels du Manganèse le découplage proposé plus haut, on obtient :

$$E_1 \simeq \frac{25}{2\pi} E_F \sin^2\phi \frac{\cos(2k_F R+2\phi)}{(k_F R)^3} \boldsymbol{u}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2$$

$$E_2 \simeq \frac{9\pi}{8} \frac{Z^2 J^2}{E_F} \frac{\cos.2k_F R}{(k_F R)^3} S(S+1) \boldsymbol{u}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2$$

($\boldsymbol{u}_i$ est le vecteur unitaire dans la direction du moment magnétique de l'impureté i).

Dans le cas des alliages **Cu**Mn on a $E_F = 7$ eV, $J \simeq 0{,}2$ eV, $Z = 1$ et avec le découplage proposé $\phi = \pi/5$. On fait les calculs dans un modèle de spins classiques [$S(S+1) \simeq S^2$]. On obtient alors en prenant $S = 2$:

$$E_1(\text{eV}) \simeq 9{,}6 \frac{\cos(2k_F R+2\phi)}{(k_F R)^3} \boldsymbol{u}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2$$

$$E_2(\text{eV}) \simeq 7{,}7 \cdot 10^{-2} \frac{\cos 2k_F R}{(k_F R)^3} \boldsymbol{u}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2$$

D'après cet exemple on voit que dans le cas des alliages métaux nobles métaux de transition le mécanisme de double résonance conduit à une énergie d'interaction de deux ordres de grandeur supérieure à celle que l'on déduit d'un modèle ionique. D'autre part, il faut noter la variation de la phase du cosinus quand on passe de E_1 à E_2.

b. *Cas des terres rares*

Pour les terres rares on sait que les largeurs de niveaux liés virtuels sont très petites ($\sim 10^{-2}$ eV). Une première conséquence de ces faibles largeurs est que $U/\Delta \gg 1$ et que par conséquent on doit s'attendre à un découplage orbital des niveaux liés virtuels.[16] Dans ce cas il n'est pas évident que le couplage par double résonance décrit précédemment soit prépondérant sur le couplage par double échange.

Si la largeur Δ est très petite, en général $|E_F-E_{i\sigma}| \gg |\Delta$. Alors, les niveaux liés virtuels sont soit complètement pleins, soit complètement vides. Le couplage d'échange doit alors être prépondérant : en effet dans ce cas $\phi_i^\sigma \simeq 0$ ou π et d'après la formule (17) $E_1 \simeq 0$. Ce n'est que dans le cas $|E_F-E_{i\sigma}| < \Delta$ que l'on peut avoir un couplage résonance–résonance. Ce dernier cas est sans doute celui du Cerium.[16]

D'une manière générale, le couplage résonance–résonance conduit à une énergie d'interaction de l'ordre de $(E_F/J \sin\phi)^2$ par rapport au couplage par double échange *s–d*. Pour les impuretés de transition sin ϕ n'est pas très petit et le couplage par résonance est prédominant. Au contraire pour les Terres Rares sin $\phi \simeq 0$ et le couplage par échange l'emporte.

CONCLUSION

Un nouveau modèle de couplage entre impuretés magnétiques a été présenté, basé sur un mécanisme d'interactions par double résonance.

Le modèle est surtout valable pour des alliages dilués métaux nobles–métaux de transition où les impuretés sont loin les unes des autres mais on peut penser qu'il est encore applicable au cas d'alliages plus concentrés au moins tant que le recouvrement entre fonctions atomiques d centrées sur des sites différents est négligeable : dans le cas des alliages Mn Au_2 et Mn Au_4,[13] ce couplage donne l'ordre de grandeur des température d'ordre et de Curie paramagnétique. Dans ces alliages assez concentrés, l'interaction entre atomes magnétiques premiers voisins est mal connue ce qui rend difficile une détermination quantitative de ces températures. Au contraire dans le cas des alliages d'Heusler les atomes magnétiques sont plus éloignés les uns des autres ($k_F R$ est grand) et on obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux.[17]

On peut d'autre part tirer du modèle un certain nombre de conséquences quant à la possibilité d'apparition de moments magnétiques par interaction. On sait que pour une impureté isolée on a apparition de moments magnétiques lorsque la condition de Stoner est satisfaite : $U\rho_{0i}(E_F) > 1$, où ρ_{0i} est la densité d'états pour une direction de spin dans le niveau lié virtuel i isolé et non découplé.

L'interaction change la densité d'états $\rho_i(E_F)$ dans le niveau lié virtuel associé à l'impureté i. En particulier, au premier ordre en interaction, $\rho_i(E_F)$ est donné par (10). Un raisonnement simple tenant compte des changements d'énergies cinétique et d'échange quand on crée un petit moment magnétique montre que le niveau lié virtuel se découple si $U\rho_i(E_F) > 1$ condition analogue à celle obtenue dans le cas à une impureté. On peut alors envisager plusieurs possibilités :

(i) Soient deux impuretés de transition, l'une magnétique quand elle est isolée ($U\rho_{01} > 1$), l'autre non magnétique ($U\rho_{02} < 1$). Ce cas pourrait être celui d'un alliage **Cu**Mn dans lequel on introduirait du nickel ou du cobalt. En absence d'interaction aucun moment magnétique n'apparait sur les atomes de nickel ou cobalt. On peut cependant prévoir que si l'impureté magnétique est très voisine de l'impureté non magnétique un moment peut apparaître sur celle-ci.

(ii) De même si on envisage le cas de deux impuretés de transition non magnétiques quand elles sont isolées, on peut par interaction créer des moments magnétiques sur chacune des impuretés. Ces moments peuvent être parallèles (et on a l'analogue d'un état triplet) ou antiparallèles (et on a l'analogue d'un état singulet). Il semble bien que ce soit le cas des alliages **Cu**Co et **Cu**Ni. Le cobalt et le nickel ne sont pas magnétiques quand ils sont isolés. Cependant pour expliquer la variation de la constante de Curie avec le carré de la concentration pour les alliages **Cu**Co on est amené à supposer que par interaction il apparait un moment magnétique sur les atomes de cobalt. Ce moment magnétique induit est de l'ordre de 1,7 μ_B par paire.[18] Dans le cas des alliages **Cu**Ni ce sont des interactions entre trois atomes de nickel qui semblent devoir être envisagées.

(iii) Le troisième cas intéressant est celui des alliages Nb_{1-c} Mo_c avec 1 pour cent de fer.[19] Dans ce cas la matrice est une matrice de transition et l'analyse des niveaux liés virtuels peut être assez différente mais la discussion qui suit reste qualitativement valable. Le fer n'est pas magnétique dans les alliages **Nb**Fe. Quand on augmente la concentration en molybdène, il apparaît un moment magnétique sur le fer qui passe de 0 pour $c = 40$ pour cent à 2,2 μ_B dans le molybdène pur. Le même type de phénomène se produit pour des alliages $Rh_{1-c}Pd_c$ contenant 1 pour cent de cobalt.

Considérons par exemple les alliages Nb_{1-c} Mo_cFe : dans le niobium pur le fer n'est pas magnétique et $U\rho_0(E_F) < 1$. Pour avoir apparition d'un moment magnétique sur le fer il faut que la densité d'états dans le niveau lié virtuel associé au fer augmente de façon que $U\rho_0 > 1$. On peut alors envisager deux mécanismes :

(i) Le niobium a 5 électrons de conduction et le molybdène 6. Quand on augmente la concentration en molybdène le nombre d'électrons de conduction par atome croît ($n = 5+c$) et par conséquent le niveau de Fermi de l'alliage $Nb_{1-c}Mo_c$ croît [$E_F \sim (5+c)^{2/3}$]. Si on suppose que le niveau de Fermi E_F(Nb) est inférieur à l'énergie $E_d+\Gamma$ du niveau lié virtuel associé au fer dans l'alliage **Nb**Fe et tel que $U\rho_d(E_F(\mathrm{Nb})) < 1$, en augmentant la concentration de molybdène E_F se déplace vers les grandes énergies et la densité d'états dans le niveau lié virtuel augmente. Il existe alors une concentration critique pour laquelle $U\rho(E_F) = 1$ et au délà de laquelle le niveau lié virtuel associé au fer se découple. Un telle interprétation ne fait pas intervenir la nature de l'entourage d'un

atome de fer. L'apparition de moments magnétiques devrait se produire brutalement pour tous les atomes de fer.

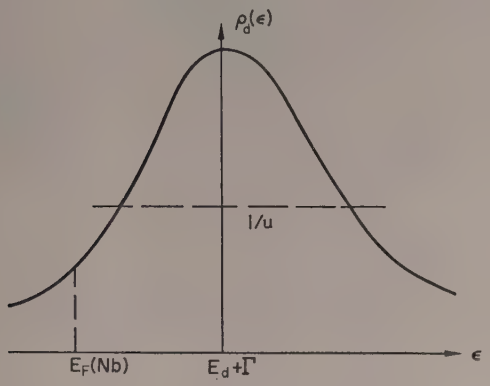


FIG. 1

(ii) Le deuxième mécanisme est le suivant : quand on fait varier la concentration en molybdène dans l'alliage, l'environnement moyen d'un atome de fer change. On peut alors penser que la polarisation de la bande de conduction créée par les atomes de molybdène augmente localement la densité d'états au site du fer, de façon que la condition de Stoner soit vérifiée. JACCARINO et WALKER[19] ont montré que les courbes expérimentales s'expliquent bien quand on suppose que chaque atome de fer devient magnétique quand il a 7 atomes de molybdène voisins.

De cette discussion il ressort que les interactions entre impuretés magnétiques ou non, permettent de comprendre au moins qualitativement l'apparition de moments magnétiques sur des paires impuretés à l'état non magnétique quand elles sont isolées.

Remerciements—L'auteur tient à remercier le Professeur J. FRIEDEL et le Docteur A. BLANDIN pour l'aide et les conseils dont il a bénéficié tout au long de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. RUDERMAN M. A. et KITTEL C., *Phys. Rev.* **96,** 99 (1954).
2. YOSIDA K., *Phys. Rev.* **106,** 893 (1957).
3. Voir par exemple in FRIEDEL J., *J. Phys. Radium, Paris* **23,** 501 (1962); et **23,** 692 (1962).
4. DANIEL E. et FRIEDEL J., *Proceedings of LT9 Conference Colombus*, Ohio (1965).
5. ANDERSON P. W., *Phys. Rev.* **124,** 41 (1961).
6. ANDERSON P. W. et CLOGSTON A. M., *Bull. Am. Phys. Soc.* **6,** 124 (1961).
7. ALEXANDER S. et ANDERSON P. W., *Phys. Rev.* **133A,** 1594 (1964).
8. ALEXANDER S., *Phys. Lett.* **13,** 6 (1964).
9. MORIYA T., Technical Report of ISSP no. 136A (1964).
10. KIM D. J., Thèse Université de Tokyo (1963).
11. KIM D. J. et NAGAOKA Y., *Prog. theor. Phys.* **30,** 743 (1963).
12. FRIEDEL J., *Adv. Phys.* **3,** 446 (1954).
13. CAROLI B., Thèse Université de Paris (1966).
14. SCHRIEFFER J. R. et WOLFF P. A., *Phys. Rev.* **149,** 491 (1966).
15. BLANDIN A., Thèse Université de Paris (1961).
16. COQBLIN B. et BLANDIN A., à paraître.
17. CAROLI B. et BLANDIN A., *J. Phys. Chem. Solids* **27,** 503 (1966).
18. TOURNIER R., VEYSSIÉ J. J. et WEIL L., *J. Phys. Radium, Paris* **23,** 672 (1962).
19. JACCARINO V. et WALKER R. L., *Phys. Rev. Lett.* **15,** 258 (1965).

APPENDICE A

INTRODUCTION DE LA DEGENERESCENCE DES FONCTIONS ATOMIQUES D DANS LE PROBLEME D'ANDERSON A DEUX IMPURETES

En introduisant la dégénérescence des fonctions d le Hamiltonien d'Anderson pour le problème à deux impuretés se réécrit facilement :

$$H = \sum_k \epsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{m\sigma i} \left\{ \epsilon_{m_i} n_{m_i}{}^{\sigma} + \sum_k (V_{m_i k} c^*_{k\sigma} c_{m_i\sigma} + c.c.) + \tfrac{1}{2} U \sum_p n_{m_i}{}^{\sigma} n_{p_i}{}^{-\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_{p\neq m} n_{m_i}{}^{\sigma} n_{p_i}{}^{\sigma} \right\} \tag{A.1}$$

U est l'énergie de répulsion coulombienne entre électrons de spins opposés dans la même orbitale m, J l'énergie d'échange entre électrons dans des orbitales différentes. Le fait de prendre U de J indépendants de m et p est une approximation qui n'est valable que lorsqu'on ne s'intéresse qu'au magnétisme de spin.[16]

Les équations du mouvement pour la fonction de Green $G = (\epsilon + is - H)^{-1}$ du problème s'écrivent :

$$\left.\begin{aligned}
&(\epsilon+is-\epsilon_k)G_{kk'}{}^{\sigma} - \sum_{m,i} V_{km_i}G_{m_ik'} = \delta_{kk'} && \text{(a)}\\
&(\epsilon+is-E_{m_i\sigma})G_{m_ik'}{}^{\sigma} - \sum_{k} V_{m_ik}G_{kk'}{}^{\sigma} = 0 && \text{(b)}\\
&(\epsilon+is-\epsilon_k)G_{kp_j}{}^{\sigma} - \sum_{m,i} V_{km_i}G_{m_ip_j}{}^{\sigma} = 0 && \text{(c)}\\
&(\epsilon+is-E_{m_i\sigma})G_{m_ip_j}{}^{\sigma} - \sum_{k} V_{m_ik}G_{kp_j}{}^{\sigma} = \delta_{mp}\delta_{ij} && \text{(d)}\\
&E_{m_i\sigma} = \epsilon_{m_i} + U_{m_i-\sigma} + \sum_{p_i\neq m_i} [U(n_{p_i-\sigma}+n_{p_i\sigma}) - Jn_{p_i\sigma}] && \text{(e)}
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(A.2)}$$

En se limitant au cas de deux impuretés ($i = 1, 2$; $j = 1, 2$) il vient facilement à partir de [A.2(a)] et [A.2(c)]:

$$\left.\begin{aligned}
(G_{n_1}{}^{\sigma})^{-1}G_{n_1k'}{}^{\sigma} - \sum_{m} \Psi_{n_1m_2}G_{m_2k'}{}^{\sigma} &= \frac{V_{n_1k'}}{\epsilon+is-\epsilon_{k'}}\\
(G_{n_2}{}^{\sigma})^{-1}G_{n_2k'}{}^{\sigma} - \sum_{m} \Psi_{n_2m_1}G_{m_1k'}{}^{\sigma} &= \frac{V_{n_2k'}}{\epsilon+is-\epsilon_{k'}}
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(A.3)}$$

où

$$\left.\begin{aligned}
(G_{n_i}{}^{\sigma})^{-1} &= \epsilon + is - E_{n_i\sigma} - (\Gamma_i - i\Delta_i) && \text{(a)}\\
\Psi_{n_im_j} &= \sum_{k} \frac{V_{n_ik}V_{km_j}}{\epsilon+is-\epsilon_k} && \text{(b)}
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(A.4)}$$

Γ_i et Δ_i sont respectivement le déplacement en énergie et la largeur du niveau lié virtuel i isolé. On peut montrer[13] que Γ_i et Δ_i étaient indépendants de n.

Dans la suite on négligera les effets de champ cristallin et on ne s'intéressera qu'au magnétisme de spin. Alors E_{n_i} est indépendante de n.

On montre facilement qu'en prenant R comme axe Oz :

$$\Psi_{n_1m_2} = (\gamma_n - i\delta_n)\delta_{nm}$$

$$\gamma_n - i\delta_n \underset{R\to\infty}{\simeq} -\frac{(2l+1)}{(2\pi)^3}\frac{(l-n)!}{(l+n)!} \times \int_0^{\infty} k^2\,dk \frac{V_1(k)V_2(k)}{\epsilon+is+\epsilon_k}\frac{\sin kR}{kR}\delta_{n,0} \qquad \text{(A.5)}$$

En intégrant par résidus on obtient facilement avec $\epsilon = k_0{}^2/2$:

$$\gamma_n - i\delta_n \underset{R\to\infty}{\simeq} \frac{(2l+1)}{4\pi^2}V_1(k_0)V_2(k_0)\frac{\exp(ik_0R)}{R}\delta_{n,0} \qquad \text{(A.6)}$$

Il est alors facile de voir à partir de (A.5), (A.2) et (A.3) que la forme asymptotique de l'énergie d'interaction de paires peut se mettre sous la forme analogue à (16) :

$$E_2 \simeq -\frac{1}{\pi} Im\left[Tr \sum_{\text{spins}} \sum_{n} \int^{E_F} G_{n_1}{}^{0\sigma}F_n(\epsilon, R)G_{n2}{}^{0\sigma}\,d\epsilon \right]$$

$$F_n(\epsilon, R) = (\gamma_n - i\delta_n)(\gamma_n{}^* - i\delta_n{}^*) \qquad \text{(A.7)}$$

En reportant (A.6) dans (A.7) et à l'aide des relations :

$$\Delta_i = \pi\rho_0(\epsilon)\,\langle |V_i(k)|^2 \rangle$$

$$G_{n_i}{}^{0\sigma} = -\frac{1}{\Delta_i}\sin\phi_i{}^{\sigma}\exp(i\phi_i{}^{\sigma})$$

on obtient par intégration par partie :

$$E_2 \underset{R\to\infty}{\simeq} \frac{(2l+1)^2E_F}{\pi}\sum_{\sigma}\sin\phi_1{}^{\sigma}\sin\phi_2{}^{\sigma} \times \frac{\cos(2k_FR+\phi_1{}^{\sigma}+\phi_2{}^{\sigma})}{(k_FR)^3} \qquad \text{(A.8)}$$

(A.8) n'est autre que l'expression (16.b) multipliée par le facteur $(2l+1)^2$ qui rend compte de la dégénérescence des fonctions atomiques l.

APPENDICE B

CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION ENTRE IMPURETES QUELCONQUES

On généralise le résultat (18) au cas où tous les déphasages interviennent. On ne traite ici que le cas non magnétique.

Si $V_1(r)$ et $V_2(r)$ sont les potentiels des impuretés 1 et 2 l'Hamiltonien d'un électron de conduction s'écrit :

$$H = H_0 + V_1(r) + V_2(r)$$

où H_0 est l'énergie cinétique de l'électron.

On introduit les matrices T_1 et T_2' décrivant les diffusions subies par un électron respectivement sur les impuretés 1 et 2 :

$$T_i = V_i + V_i G_0 T_i$$

où $G_0 = (\epsilon + is - H_0)^{-1}$ est la fonction de Green non perturbée.

La matrice T décrivant la diffusion par les deux centres 1 et 2 s'écrit :

$$T = T_1 + T_2' + T_1 G_0 T_2' T_2' G_0 T_1 + T_1 G_0 T_2' G_0 T_1 + T_2' G_0 T_1 G_0 T_2' + \dots$$

Dans la suite on ne s'intéressera qu'aux interactions de paires et :

$$T \simeq T_1 + T_2' + T_1 G_0 T_2' + T_2' G_0 T_1 \quad \text{(B.1)}$$

La fonction de Green totale $G = (\epsilon + is - H)$ d'un électron dans l'alliage s'écrit :

$$G = G_0 + G_0 T G_0$$

En supposant les impuretés non magnétiques la densité d'états dans la bande de conduction est alors donnée par :

$$\rho = -\frac{2}{\pi} Im\, Tr G$$

$$= -\frac{2}{\pi} Im\, Tr(G_0 + G_0 T G_0)$$

$$= 2\rho_0(\epsilon) - \frac{2}{\pi} Im \sum_k \frac{\langle k|T|k\rangle}{(\epsilon + is - \epsilon_k)^2} \quad \text{(B.2)}$$

où $\rho_0(\epsilon)$ est la densité d'états pour une direction de spin de la matrice.

En reportant (B.1) dans (B.2) il vient facilement :

$$\rho = 2\rho_0 - \frac{2}{\pi} Im \sum_k \frac{\langle k|T_1|k\rangle + \langle k|T_2'|k\rangle}{(\epsilon + is - \epsilon_k)^2} - \frac{2}{\pi} Im \sum_{k,k'} \frac{\langle k|T_1|k'\rangle\langle k'|T_2'|k\rangle + \langle k|T_2'|k'\rangle\langle k'|T_1|k\rangle}{(\epsilon + is - \epsilon_k)^2(\epsilon + is - \epsilon_{k'})} \quad \text{(B.3)}$$

Le deuxième terme de (B.3) correspond à la diffusion par les centres 1 et 2 isolément. Le troisième terme $\delta\rho$ correspond à la diffusion d'un électron par le centre 1 puis par le centre 2.

On suppose dans la suite que l'impureté 1 est située à l'origine, l'impureté 2 au site R. Alors :

$$\langle k|T_2'|k'\rangle = \langle k|T_2|k'\rangle \exp(i(k-k')R)$$

En développant en harmoniques sphériques les élements de matrice de T_i il vient :

$$\langle k|T_i|k'\rangle = 16\pi^2 \sum_{l,m} T_{l_i}(k,k') Y_l^{m*}(\Omega_k) Y_l^m(\Omega_{k'}) \quad \text{(B.4)}$$

où $T_{l_i}(k,k')$ ne dépend que du module de k et k'.

On supposera dans la suite que les électrons de conduction sont libres. Alors :

$$\delta\rho = -\frac{2}{\pi} Im\, K(k_0)$$

En utilisant (B.4) et en posant :

$$h_{ll'}(k,k') = T_{l_1}(k,k') T_{l_2}(k',k)$$

on obtient pour R grand :

$$K(k_0) \simeq \frac{2^8}{R^2} \sum_{l,l'} (\alpha_l{}^0 \alpha_{l'}{}^0)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{kk' h_{ll'}(k,k')}{(k_0{}^2 + is - k^2)^2 (k_0{}^2 + is - k'^2)} \times (\cos(k-k')R - (-)^{l+l'} \cos(k+k')R)\, dk dk'$$

$$\alpha_l{}^0 = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

il est facile de voir que $K(k_0)$ se sépare en deux parties :

$$K(k_0) = u(k_0) + v(k_0) \tag{B.5}$$

$$u(k_0) = \frac{2^8}{R^2} \sum_{l,l'} (\alpha_l{}^0 \alpha_{l'}{}^0)^2 (1-(-)^{l+l'}) \int_0^\infty \frac{k \cos kR\, dk}{(k_0{}^2 + is - k^2)^2} \times \int_0^\infty \frac{k' h_{ll'}(k, k') \cos k'R}{(k_0{}^2 + is - k'^2)} dk'$$

$$v(k_0) = \frac{2^6}{R^2} \sum_{l,l'} (\alpha_l{}^0 \alpha_{l'}{}^0)^2 (1+(-)^{l+l'}) \int_{-\infty}^\infty \frac{k \sin kR\, dk}{(k_0{}^2 + is - k^2)^2} \times \int_{-\infty}^\infty \frac{k' h_{ll'}(k, k') \sin k'R}{(k_0{}^2 + is - k'^2)} dk'$$

où on s'est servi du fait que $T_{l_i}(k', k)$ et par conséquent $h_{ll}(k, k')$ ne dépendent que du module de k et de k'. Par intégration dans le plan complexe et pour R grand on trouve :

$$u(k_0) \simeq i \frac{2^5 \pi^2}{k_0 R} \sum_{l,l'} (\alpha_l{}^0 \alpha_{l'}{}^0)^2 (1-(-)^{l+l'}) h_{ll'}(k_0, k_0) \times \exp(2ik_0 R)$$

$$v(k_0) \simeq -i \frac{2^5 \pi^2}{k_0 R} \sum_{l,l'} (\alpha_l{}^0 \alpha_{l'}{}^0)^2 (1+(-)^{l+l'}) \times h_{ll'}(k_0, k_0) \exp(2ik_0 R)$$

En reportant ces valeurs de $u(k_0)$ et $v(k_0)$ dans (B.5) on trouve :

$$K(k_0) = -i \frac{2^3}{k_0 R} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1)(-)^{l+l'} \times h_{ll'}(k_0, k_0) \exp(2ik_0 R) \tag{B.6}$$

On sait d'autre part que :

$$T_{l_i}(k_0, k_0) = \frac{1}{2k_0} \exp(i\delta_{l_i}) \sin \delta_{l_i}$$

On obtient alors à partir de (B.6) et (B.4) la forme asymptotique de la variation de densité électronique dans la bande de conduction due aux interactions :

$$\delta\rho \simeq \frac{4}{\pi} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\cos(2k_0 R + \phi_1 + \phi_2)}{k_0{}^3 R}$$

ou on a posé

$$\alpha_i \cos \phi_i = \sum_l (-)^l (2l+1) \sin \delta_{l_i} \cos \delta_{l_i}$$

$$\alpha_i \sin \phi_i = \sum_l (-)^l (2l+1) \sin^2 \delta_{l_i}$$

En tenant compte de la conservation du nombre total d'électrons on obtient :

$$E(R) = \int^{E_F} (\epsilon - E_F) \delta\rho\, d\epsilon$$

Une intégration par partie conduit pour la forme asymptotique de l'énergie d'interaction à :

$$E(R) \simeq \frac{2E_F}{\pi} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\cos(2k_F R + \phi_1 + \phi_2)}{(k_F R)^3} \tag{B.7}$$

Dans le cas d'impuretés de transition non magnétique (B.7) redonne le résultat obtenu dans l'appendice A.